

## Réactions de Complexation

### I- Généralités et définitions

#### 1- Complexe

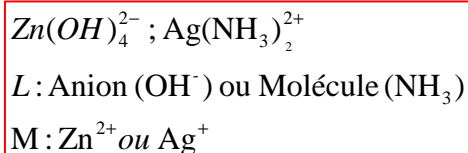
Un complexe est une espèce chimique ( $M_qL_n$ ) dans laquelle on a un cation métallique ( $M^{n+}$ ) lié à un ou plusieurs anions ou molécules neutres (L).

- Le cation métallique ( $M^{n+}$ ) est appelé atome central.
- Les anions ou molécules (L) sont appelés ligands ou coordinats.

Si  $q=1$ , on a des complexes de type  $ML_n$  : Complexes monomères.

#### Exemple de ligands :

- *Molécules minérales* :  $CO$  ;  $H_2O$  ;  $NH_3$ ....
- *Anions minéraux* :  $Cl^-$  ;  $Br^-$  ;  $CN^-$  ;  $H_2PO_4^-$ ....
- Exemples:

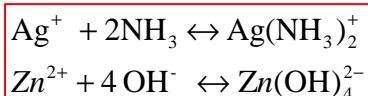


#### Exemple de complexes $ML_n$

- $n=1$     Complexe monodenté :  $Ag(NH_3)^+$
- $n=2$     Complexe bidenté :  $FeCl_2^-$
- $n>3$     Complexe polydenté :  $FeCl_3^-$

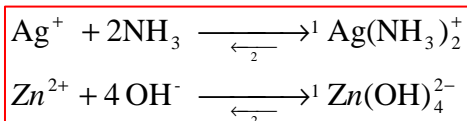
La réaction qui conduit à la formation du complexe est dite réactions de Complexation.

#### Exemple



### 2- Constante de Stabilité ou de formation

La constante d'équilibre (K) qui correspond à la formation du complexe (sens 1) est dite Constante de Stabilité ou de formation qu'on note ( $\beta$ ).

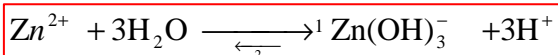


$$K_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} ; K_4 = \frac{[Zn(OH)_4^{2-}]}{[Zn^{2+}][OH^-]^4}$$

$$(K_d)_4 = \frac{1}{\beta_4} = \frac{[Zn^{2+}][OH^-]^4}{[Zn(OH)_4^{2-}]}$$

### Exemple

La constante d'hydrolyse, de l'ion  $Zn^{2+}$  qui correspond à la réaction suivante :

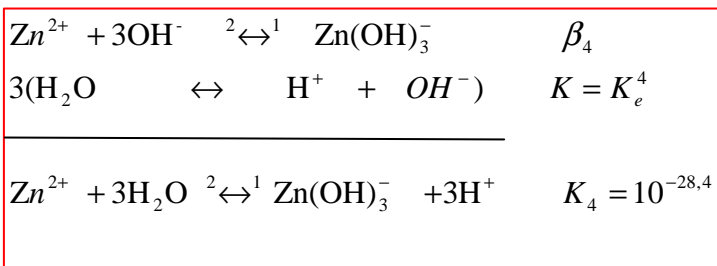


étant égale à  $K_4 = 10^{-28,4}$ , calculer  $\beta(Zn(OH)_3^-)$ .

Réponse

Il faut d'abord trouver la relation entre la constante de stabilité du complexe  $Zn(OH)_3^-$ , qui n'est autre dans ce cas que  $K_4$ , et la constante de formation  $\beta_4(Zn(OH)_3^-)$ .

Pour cela on écrit les deux réactions qui correspondent à la formation de  $Zn(OH)_3^-$ , est dont le ligand est  $H_2O$  ou  $OH^-$ .



On remarque que  $K_4 = \beta_4 K_e^4$ , d'où :

$$\beta_4 = K_4 K_e^{-4} = 10^{-28,4} 10^{56} = 10^{-27,6}$$

### 3. Constante de Dissociation

La constante de dissociation ( $K_d$ ) correspond à la dissociation (sens 2) du complexe.

$$(K_d)_2 = \frac{1}{\beta_2} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

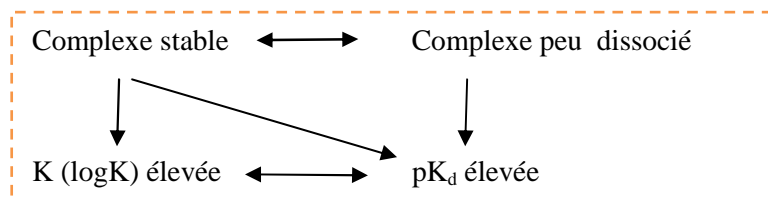
$$(K_d)_4 = \frac{1}{\beta_4} = \frac{[Zn^{2+}][OH^-]^4}{[Zn(OH)_4^{2-}]}$$

Par analogie avec les acides et bases qui sont caractérisés par leurs  $pK_a$  ou  $pK_b$ , les complexes sont aussi caractérisés par leurs  $pK_d$ .

$$\begin{array}{l} p(K_d)_2 = -\log(K_d)_2 = -\log\left(\frac{1}{K_2}\right) = \log K_2 \\ \text{d'où on a en général } pK_d = \log K_2 \end{array}$$

Lorsque la constante d'équilibre  $K$  est élevée, la constante de dissociation  $K_d$  est faible.

Le complexe est **peu dissocié**. On dit alors que le complexe est **stable**.



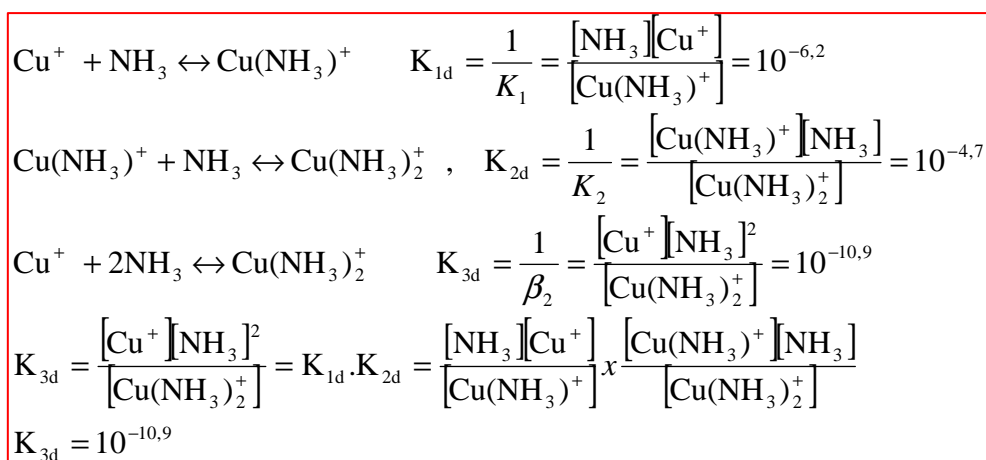
## II- Complexes Successifs

### 1- Constantes de dissociation partielles et globales

Lorsque avec un seul type de ligand (L),  $M^{n+}$  peut former plusieurs complexes  $ML_n$  ( $n > 1$ ) ou des complexes polydentés on dit qu'on a des complexes successifs.

Les constantes de stabilité et de dissociation de ces complexes sont liées.

#### Exemple



Les constantes  $K_{1d}$  et  $K_{2d}$  sont dites constantes de dissociation successives ou partielles.

La constante  $K_{3d}$  est dite constante de dissociation globale.

N.B.

- La constante de formation ( $\beta_2$ ) est égale à l'inverse de la constante ( $K_{3da}$ ) de dissociation globale.

-  $K_2$  ne peut être considéré comme une constante de formation ( $\beta$ ), parce que la réaction inverse n'est pas une réaction de dissociation totale.

### 2- Constantes de formation conditionnelles

Elles sont dites aussi constantes apparentes et sont des quotients de concentrations et non des constantes thermodynamiques.

$$\text{La constante de formation est : } \beta = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

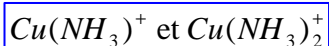
$$\text{La constante de formation conditionnelle est : } K = \frac{[ML]}{[M^*][L^*]}$$

$[M^*]$ : Concentration totale de M non lié à L  
 $[L^*]$ : Concentration totale de L non lié à M

K = constante de formation (ou de stabilité) conditionnelle.

### III- Domaine de prédominance

Lorsqu'on ajoute  $\text{NH}_3$  à une solution de  $\text{Cu}^+$ , on peut former dans certaines conditions, les deux complexes suivants :



La concentration de  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)^+$  et de  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  dépend de  $[\text{NH}_3]$ .

$$K_{1d}(\text{Cu}(\text{NH}_3)^+) = \frac{[\text{Cu}^+][\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^+]} \Rightarrow$$

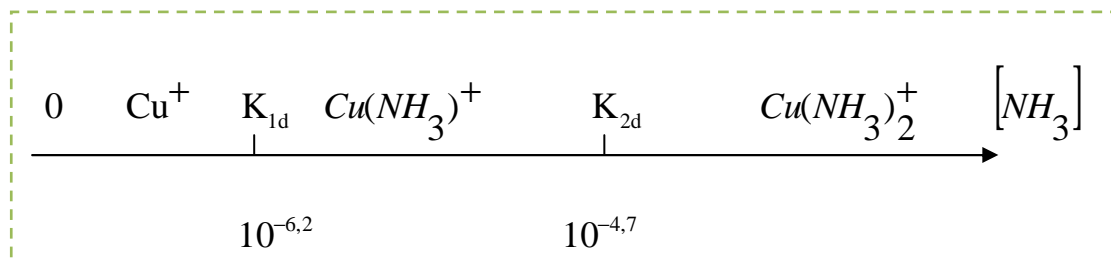
$$\frac{K_{1d}}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{Cu}^+]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^+]} \Rightarrow [\text{NH}_3] > K_{1d} \text{ alors : } [\text{Cu}(\text{NH}_3)^+] > [\text{Cu}^+]$$

on dit que  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)^+]$  prédomine

$$\frac{K_{2d}}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]} \Rightarrow [\text{NH}_3] > K_{2d} \text{ alors : } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] > [\text{Cu}(\text{NH}_3)^+]$$

on dit que  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  prédomine

On peut donc tracer le diagramme de prédominance suivant:



Remarque: Le complexe  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  prédomine pour des valeurs de  $[\text{NH}_3]$  élevées

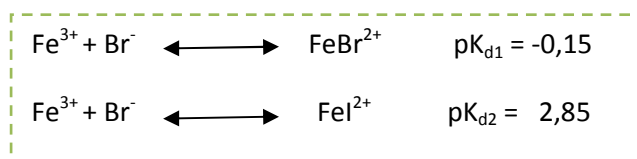
### IV- Prédiction des réactions

#### 1-Cas d'un seul atome central et plusieurs ligands

Exemple:  $\text{Fe}^{3+}$  en présence de  $\text{I}^-$  et  $\text{Br}^-$

Lorsque les ligands  $\text{I}^-$  et  $\text{Br}^-$  sont présents à des concentrations identiques,  $\text{Fe}^{3+}$  réagit avec l'anion qui conduit à la formation du complexe le plus stable.

Deux réactions sont possibles:



C'est le complexe le plus stable (peu dissocié,  $pK_d$  le plus élevé) qui est formé :  $FeI^{2+}$   $pK_{d2} = 2,85$

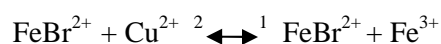
### 2- Cas d'un ligand et de deux cations

Ce cas est analogue au précédent. On a formation du complexe le plus stable.

Exemple:  $Br^-$  en présence de  $Fe^{3+}$  et de  $Cu^{2+}$

$pK_d(CuBr^+) = -0,07$  ,  $pK_d(FeBr^{2+}) = -0,15$

C'est  $FeBr^{2+}$  qui se forme:



La réaction se fait dans le sens 1.

Pour libérer  $Fe(III)$  qui est initialement complexé sous forme de  $FeBr^{2+}$ , on ajoute  $Cu^{2+}$  qui est plus actif vis-à-vis de  $Br^-$  que  $Fe^{2+}$ .

%